

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

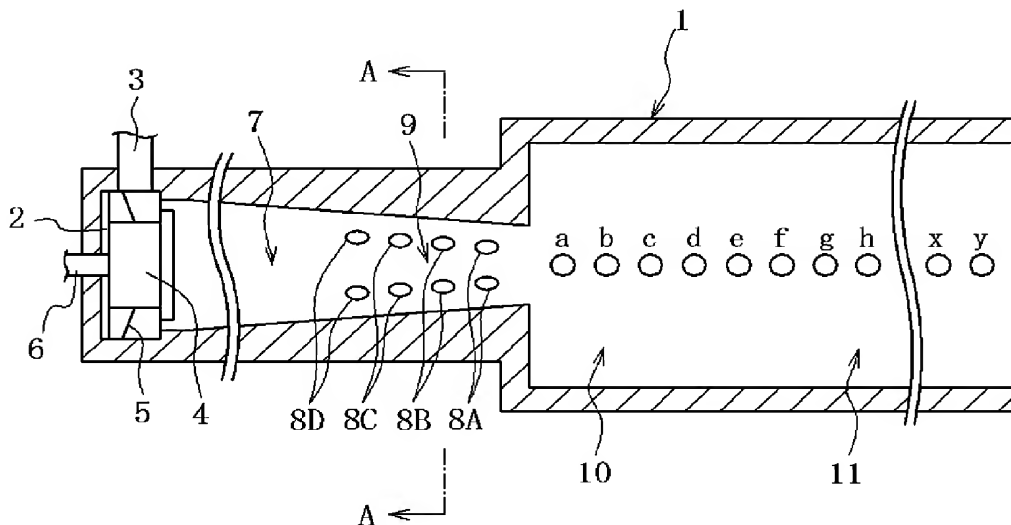
(10) 国際公開番号
WO 2005/092970 A1

- (51) 国際特許分類: **C08L 21/00, B60C 1/00, C08K 3/04, C09C 1/48** [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002256 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柳岡 正起 (YANAGIOKA, Masaki) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社 ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 15 日 (15.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-090138 2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004) JP (74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒1000013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビルディング 7 F Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREAD AND PNEUMATIC TIRE UTILIZING THE SAME

(54) 発明の名称: タイヤトレッド用ゴム組成物及びこれを用いた空気入りタイヤ



(57) Abstract: A rubber composition for tire tread simultaneously realizing high wear and abrasion resistance and low heat build-up. In particular, there is provided a rubber composition for tire tread comprising rubber components loaded with, per 100 parts by weight thereof, 10 to 250 parts by weight of carbon black. The carbon black is one produced by a carbon black production process wherein there are satisfied the relationships: $2.00 \leq \alpha \leq 9.00$... Formula (1) $-2.5 \times \alpha + 85.0 \leq \beta \leq 90.0$... Formula (2) providing that $\alpha = t1 \times T1$ and $\beta = t2 \times T2$ in which $t1$ is a residence time (sec) from introduction of raw hydrocarbon in a high-temperature combustion gas stream to introduction of a quenching medium therein; $T1$ is the average reaction temperature ($^{\circ}\text{C}$) in provided space; $t2$ is a residence time (sec) from the quenching medium introduction to entry of reaction gas stream into a reaction termination zone; and $T2$ is the average reaction temperature ($^{\circ}\text{C}$) in provided space.

(57) 要約: 本発明は、高耐摩耗性と低発熱性とを両立したタイヤトレッド用ゴム組成物に関し、特に、カーボンブラック製造工程において、原料炭化水素が高温燃焼ガス流中に導入されてから急

[続葉有]

WO 2005/092970 A1



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

冷媒体が導入されるまでの滞留時間を t_1 (sec)、この空間における平均反応温度を T_1 (°C)、急冷媒体が導入されてから反応ガス流が反応停止帯域に入るまでの滞留時間を t_2 (sec)、この空間における平均反応温度を T_2 (°C) とし、 $\alpha = t_1 \times T_1$ 、 $\beta = t_2 \times T_2$ とすると、 $2.00 \leq \alpha \leq 9.00$ …… 式(1)
 $-2.5 \times \alpha + 85.0 \leq \beta \leq 90.0$ …… 式(2) を満たすカーボンブラック製造工程によって製造されたカーボンブラックを、ゴム成分100重量部当たり10~250重量部配合してなるタイヤトレッド用ゴム組成物に関するものである。

明 細 書

タイヤトレッド用ゴム組成物及びこれを用いた空気入りタイヤ 技術分野

- [0001] 本発明は、タイヤトレッド用ゴム組成物及びこれを用いた空気入りタイヤに関し、特に、優れた耐摩耗性を有しながら高い反発弾性を有する低発熱性のタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。

背景技術

- [0002] カーボンブラックは、厳密に制御された条件下において、ファーネス炉内で発生させた、あるいは、外部で発生されて炉内に導入された高温燃焼ガス中へ原料炭化水素を噴霧させ、この原料炭化水素の熱分解又は不完全燃焼により生産される産業上有用な原材料である。カーボンブラックは、ゴム配合時の組成物に対して機械的性質、特に引張り強さ、耐摩耗性などの特性を飛躍的に向上させることができるという特異な性質を有することから、タイヤをはじめとする各種ゴム製品の充填補強剤として広く用いられている。
- [0003] ゴム配合用カーボンブラックは、その物理化学特性、即ち、カーボンブラックを構成する単位粒子径、単位重量当たりの表面積(比表面積)、粒子のつながり具合(ストラクチャー)、表面形状などにより、配合ゴム組成物の性能に大きな影響を与えるので、要求されるゴム性能、使用される環境等によって各種特性の異なるカーボンブラックが選択的に使用されている。
- [0004] タイヤの接地面に用いられるゴム組成物では、高速度で回転して道路と接触することによる摩耗に対する耐性(耐摩耗性)に優れていると同時に、路面との接触で生じるゴム組成物の繰り返し変形によるヒステリシスロス特性を低下させる(低発熱性)ことが重要な要素であるが、これら2つの特性は二律背反現象であることが知られている。
- [0005] タイヤトレッド配合用カーボンブラックを用いて耐摩耗性を向上させる手段、例えば、より大きい比表面積、あるいはストラクチャーを有するカーボンブラックを採用した場合、上述したように、耐摩耗性と低発熱性は互いに相反する特性であり、この課題を

解決するために種々の特性を有するカーボンブラックが提案されている。

[0006] 例えば、カーボンブラックに含まれる炭素以外の構成元素や表面活性に着目し、カーボンブラック表面の水素量と酸素量の和、あるいは比を特定した発明が提案されている(例えば、特開平4-108837号公報及び特開平10-36703号公報参照)。

[0007] 又、カーボンブラックに含有されるピリジン又はトルエンによる溶媒抽出分(重質タール成分)を低減させることで、ゴム中での分散改良等により配合ゴム組成物の補強性、耐摩耗性を改良する発明が提案されている(例えば、特開平10-36703号公報及び特開平9-40883号公報参照)。

[0008] 高温ガス流中に導入された原料炭化水素の熱分解、又は不完全燃焼によってカーボンブラックが生成する反応過程は極めて複雑で未だ詳細に解明されていないが、一般に、カーボンブラック生成条件が一定であれば、カーボンブラック形成反応を停止させる急冷媒体導入位置から遠ざけること、及び反応停止水量を下げることなどにより、UV吸光度が0.15以下という低芳香族炭化水素含有カーボンブラックを得ることが開示されている(例えば、特開平8-269360号公報参照)。この発明は、着色用カーボンブラックの製造プロセスに関するものであり、一般に形成されたカーボンブラックを高温雰囲気中に長時間暴露させるのは表面活性を低下させることになるので、ゴム配合組成物としては耐摩耗性あるいは低発熱性などの特性が低下する懸念がある。

発明の開示

[0009] 従来一般に、タイヤの耐摩耗性の向上には、タイヤを構成するゴム組成物に配合されるカーボンブラックの粒子径やストラクチャが支配要因として考えられており、カーボンブラックの粒子径を小さくするほど耐摩耗性が向上するが、カーボンブラックの粒子径が極端に小さいとゴム中で分散不良を起こし、発熱性が増大することが知られている。かかるゴム組成物でタイヤトレッドを作製した場合、耐摩耗性には優れるが、低燃費性には劣る。即ち、カーボンブラックの粒子径において、耐摩耗性と低発熱性は二律背反の関係にある。又、ストラクチャーについても、これを増加させるほど耐摩耗性は向上する傾向にあるが、増加しすぎると加工性や耐チップング性が低下し、更に発熱性も増大するなどの問題点がある。更に、カーボンブラック配合部数を増加させ

ることでも耐摩耗性はある程度まで増加するが、高ストラクチャー化の場合と同様の懸念(加工性低下など)が生じる。

[0010] そこで、本発明は、上記の問題に鑑み、高耐摩耗性と低発熱性とを両立したタイヤトレッド用ゴム組成物及びこれを用いた空気入りタイヤを提供することを目的とする。

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成するため、カーボンブラック製造工程において、原料炭化水素などの滞留時間や平均反応温度に着目して鋭意研究を行った。その結果、各製造工程において、どのような温度でどのくらいの間熱を受けているかを示すこれらの積(熱履歴の程度を示す指標)を定義し、この値を特定の範囲に設定することにより、耐摩耗性及び低発熱性に優れたカーボンブラックを製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0012] 本発明の第1の特徴は、燃焼帯域と反応帯域と反応停止帯域とを同軸上に接続した製造炉を用い、燃焼帯域内で、燃料用炭化水素の燃焼により高温燃焼ガスを生成する工程と、反応帯域内で、高温燃焼ガス流中に原料炭化水素を噴霧導入し、不完全燃焼又は熱分解反応により、原料炭化水素をカーボンブラックに転化する工程と、反応停止帯域内で、高温燃焼ガス流を急冷媒体により急冷して反応を終結する工程とを含むカーボンブラック製造工程において、原料炭化水素が高温燃焼ガス流中に導入されてから急冷媒体が導入されるまでの滞留時間を t_1 (sec)、この空間における平均反応温度を T_1 (°C)、急冷媒体が導入されてから反応ガス流が反応停止帯域に入るまでの滞留時間を t_2 (sec)、この空間における平均反応温度を T_2 (°C)とし、 $\alpha = t_1 \times T_1$ 、 $\beta = t_2 \times T_2$ とすると、

$$2.00 \leq \alpha \leq 9.00 \quad \cdots \text{式(1)}$$

$$-2.5 \times \alpha + 85.0 \leq \beta \leq 90.0 \quad \cdots \text{式(2)}$$

を満たすカーボンブラック製造工程によって製造されたカーボンブラックを、ゴム成分100重量部当たり、10〜250重量部配合するタイヤトレッド用ゴム組成物であることを要旨とする。

[0013] α 値が2.00未満の製造条件で得られるカーボンブラックは、トルエン着色透過度が90%未満、モノクロロベンゼン抽出量が0.15%を超え、カーボンブラック中に含まれる多環芳香族炭化水素成分が多く存在することとなり、この成分はゴムに対し

て補強効果を示さないために、ゴム組成物に十分な補強性を与えずに耐摩耗性が低下する。又、 α 値が9.00を超えた製造条件、即ち、カーボンブラック反応工程において過度の熱履歴を受けた条件で得られるカーボンブラックは、水素放出率が $0.260-6.25 \times 10^{-4} \times \text{CTAB}$ (重量%)未満となり、ゴム組成物の耐摩耗性が低下するとともに、発熱性が大きくなるため好ましくない。

[0014] 又、 α 値が上記の範囲を満たしていても、 β 値が $-2.5 \times \alpha + 85.0$ の関係式値未満の製造条件、即ち、急冷媒体導入後から反応停止帯域までの熱履歴が小さい場合に得られるカーボンブラックは、トルエン着色透過度が90%未満、モノクロロベンゼン抽出量が0.15%を超え、逆に、 β 値が90.0を超える過剰な熱履歴を受ける製造条件下で得られるカーボンブラックは、水素放出率が $0.260-6.25 \times 10^{-4} \times \text{CTAB}$ (重量%)未満となり、上記と同様の理由により好ましくない。

[0015] 第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物によると、上記のように熱履歴を最適化することにより、ゴム組成物での機械的特性、特に耐摩耗性の低下を回避でき、高い耐摩耗性と同時に低発熱性に優れる。

[0016] 又、 α 値及び β 値は、

$$3.00 \leq \alpha \leq 8.00 \quad \cdots \text{式(3)}$$

$$-2.5 \times \alpha + 85.0 \leq \beta \leq 86.0 \quad \cdots \text{式(4)}$$

を満たすことが更に好ましい。

[0017] 又、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、反応帯域あるいは反応停止帯域において、ガス体を導入する工程を更に含むカーボンブラック製造工程において製造されたカーボンブラックを配合することが好ましい。ここで、「ガス体」としては、空気、酸素と炭化水素の混合物、これらの燃焼反応による燃焼ガス等が使用可能である。このようにガス体を導入することにより、平均反応温度 T_1 、 T_2 を調整することができる。尚、平均反応温度 T_2 を調整するために、急冷媒体導入位置での水量等を適宜調節してもよい。

[0018] 又、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、ジブチルフタレート吸油量(DBP)が40～250ml/100gであり、圧縮DBP吸油量(24M4DBP)が35～220ml/gであるカーボンブラックを配合することが必要である。DBPが40ml/100g未満

又は24M4DBPが35ml/g未満では、タイヤトレッド用ゴム組成物として最低限必要な引っ張り応力を発現できず、又、DBPが250ml/100g以上又は24M4DBPが220ml/g以上では、必要最低限の伸びを確保できない。

[0019] 又、ジブチルフタレート吸油量(DBP)は95〜220ml/100gであり、圧縮DBP吸油量(24M4DBP)は90〜200ml/gであるカーボンブラックを配合することが好ましい。

[0020] 又、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積(CTAB)が70〜200m²/gであるカーボンブラックを配合することが必要である。CTABが70m²/g未満では、タイヤトレッド用ゴム組成物として最低限必要な引っ張り強さを発現することができず、200m²/gを超えると、ゴム組成物中での分散性を十分に確保することができず、例えば、ゴム組成物の耐摩耗性等が悪化する。

[0021] 又、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、比着色力(TINT) > 0.363 × CTAB + 71.792であるカーボンブラックを配合することが好ましい。比着色力(TINT) > 0.363 × CTAB + 71.792とすると、カーボンブラックのゴム補強性が向上するからである。この第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物によると、特に耐摩耗性を向上させることができる。

[0022] あるいは、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、比着色力(TINT) < 0.363 × CTAB + 71.792、かつ、比着色力(TINT) > 50であるカーボンブラックを配合することが好ましい。比着色力(TINT) < 0.363 × CTAB + 71.792とすると、カーボンブラックのゴム中での分散性が向上し、ゴムの低発熱化に寄与するからである。TINTが50以下の場合、タイヤとして実用に耐える強力及び耐摩耗性を発現できない。この第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物によると、特に低発熱性を向上させることができる。

[0023] 又、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、水素放出率 > 0.260 − 6.25 × 10⁻⁴ × CTAB(重量%)であるカーボンブラックを配合することが好ましい。上記関係式値以下では、タイヤトレッド用ゴム組成物の耐摩耗性が低下するとともに、発熱性が大きくなるために好ましくない。

- [0024] 又、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、トルエン着色透過度が90%以上であり、モノクロロベンゼン抽出量が0.15%以下であるカーボンブラックを配合することが好ましい。トルエン着色透過度が90%未満、あるいは、モノクロロベンゼン抽出量が0.15%を超える場合は、カーボンブラックに含有される重質タール成分が多く存在し、この成分はゴムに対して十分な補強性を与えずに耐摩耗性が低下するため好ましくない。
- [0025] 又、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物に配合されるカーボンブラックは、ゴム成分100重量部当たり、10〜250重量部配合される必要がある。10重量部未満では、タイヤトレッド用ゴム組成物として最低限必要な強度を発現することができず、250重量部を超えると、加工性に問題が生じるばかりでなく、タイヤトレッド用ゴム組成物として最低限必要な伸びを確保することができない。
- [0026] 本発明の第2の特徴は、第1の特徴に係るタイヤトレッド用ゴム組成物をトレッド部に用いた空気入りタイヤであることを要旨とする。
- [0027] 第2の特徴に係る空気入りタイヤによると、上述したゴム組成物をトレッド部に適用することにより、耐摩耗性と低発熱性とを向上させることができる。
- [0028] 本発明によれば、高耐摩耗性と低発熱性とを両立したタイヤトレッド用ゴム組成物及びこれを用いた空気入りタイヤを提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0029] [図1]本実施形態に係るカーボンブラック製造炉の縦断正面説明図である。
[図2]図1のA-A断面図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0030] 次に、本発明を詳細に説明する。
[0031] (カーボンブラックの製造方法)

本実施形態に係るカーボンブラックは、図1に示すカーボンブラック製造炉1を用いて製造する。カーボンブラック焼成炉1内部は、燃焼帯域と反応帯域と反応停止帯域とを同軸上に接続した構造であり、その全体は耐火物で覆われている。

- [0032] カーボンブラック焼成炉1は、燃焼帯域として、可燃性流体導入室(内径450mmφ、長さ400mm)2と、炉頭部外周から酸素含有ガス導入管3によって導入された酸素

含有ガスを、整流板5を用いて整流して可燃性流体導入室2へ導入する酸素含有ガス導入用円筒(内径250mm ϕ 、長さ300mm)4と、酸素含有ガス導入用円筒の中心軸に設置され、可燃性流体導入室2へ燃料用炭化水素を導入する燃料油噴霧装置導入管6とを備える。燃焼帯域内では、燃料用炭化水素の燃焼により高温燃焼ガスを生成する。

[0033] 又、カーボンブラック焼成炉1は、反応帯域として、円筒の次第に収れんする収れん室(上流端内径370mm ϕ 、下流端内径80mm ϕ 、収れん角度5.3°)7と、収れん室7の下流側に4つの別個の平面を形成する原料油噴霧口8A〜8Dを含む原料油導入室9と、原料油導入室9の下流側に反応室10とを備える。原料油噴霧口8A〜8Dは、燃焼帯域からの高温燃焼ガス流中に原料炭化水素を噴霧導入する。原料油噴霧口8A〜8Dは、それぞれ図2に示すように、90度間隔で、4つの噴霧口(8B-1、8B-2、8B-3、8B-4)を同一平面上に有する。図2では、原料油噴霧口8Bについて示したが、その他の原料油噴霧口8A、8C、8Dについても同様の構成とする。反応帯域内では、高温燃焼ガス流中に原料炭化水素を噴霧導入し、不完全燃焼又は熱分解反応により、原料炭化水素をカーボンブラックに転化する。

[0034] 又、カーボンブラック焼成炉1は、反応停止帯域として、反応停止用急冷水圧入噴霧装置a〜yを25箇所所有する反応継続兼冷却室(内径160mm ϕ 、長さ7500mm)11を備える。反応停止用急冷水圧入噴霧装置a〜yは、反応帯域からの高温燃焼ガス流に対して、水などの急冷媒体を噴霧する。反応停止帯域内では、高温燃焼ガス流を急冷媒体により急冷して反応を終結する。

[0035] 又、カーボンブラック製造炉1は、反応帯域あるいは反応停止帯域において、ガスを導入する装置を更に備えてもよい。ここで、「ガス体」としては、空気、酸素と炭化水素の混合物、これらの燃焼反応による燃焼ガス等が使用可能である。

[0036] 本実施形態に係るカーボンブラック製造工程では、原料炭化水素が高温燃焼ガス流中に導入されてから急冷媒体が導入されるまでの滞留時間を t_1 (sec)、この空間における平均反応温度を T_1 (°C)、急冷媒体が導入されてから反応ガス流が反応停止帯域に入るまでの滞留時間を t_2 (sec)、この空間における平均反応温度を T_2 (°C)とし、 $\alpha = t_1 \times T_1$ 、 $\beta = t_2 \times T_2$ とすると、

$$2.00 \leq \alpha \leq 9.00 \quad \cdots \text{式(1)}$$

$$-2.5 \times \alpha + 85.0 \leq \beta \leq 90.0 \quad \cdots \text{式(2)}$$

である。更に、好ましくは、

$$3.00 \leq \alpha \leq 8.00 \quad \cdots \text{式(3)}$$

$$-2.5 \times \alpha + 85.0 \leq \beta \leq 86.0 \quad \cdots \text{式(4)}$$

を満たす。

[0037] 又、カーボンブラック製造炉1は、炉内の温度をモニターするため、任意の数箇所に熱電対を炉内に挿入できる構造を備える。平均反応温度T1、T2を算出するために、各工程(各帯域)で、少なくとも2箇所、望ましくは3〜4箇所の温度を測定することが好ましい。

[0038] 又、滞留時間t1、t2の算出は、公知の熱力学的計算方法によって導入反応ガス流体の体積を算出し、次式により算出するものとする。

[0039] 滞留時間t1(sec)＝

$$\frac{\text{原料炭化水素導入位置から急冷媒体導入位置までの反応炉内通過容積}(\text{m}^3)}{\text{反応ガス流体の体積}(\text{m}^3/\text{sec})} \quad \cdots \text{式(5)}$$

滞留時間t2(sec)＝

$$\frac{\text{急冷媒体導入位置から反応停止位置までの反応炉内通過容積}(\text{m}^3)}{\text{反応ガス流体の体積}(\text{m}^3/\text{sec})} \quad \cdots \text{式(6)}$$

[0040] (カーボンブラックの物理化学特性)

上述したカーボンブラック製造炉及びカーボンブラック製造方法によって製造されたカーボンブラックは、以下のような特性を有する。

[0041] 本実施形態に係るカーボンブラックのジブチルフタレート吸油量(DBP)は40〜250ml/100gであり、圧縮DBP吸油量(24M4DBP)は35〜220ml/gである。更に詳しくは、ジブチルフタレート吸油量(DBP)は95〜220ml/100gであり、圧縮DBP吸油量(24M4DBP)は90〜200ml/gである。

[0042] 尚、ジブチルフタレート吸油量(DBP)及び圧縮DBP吸油量(24M4DBP)は、AS

TM D2414-88 (JIS K6217-97)に記載の方法により測定され、カーボンブラック100g当りに吸収されるジブチルフタレート(DBP)の体積mlで表示される。

[0043] 又、本実施形態に係るカーボンブラックのセチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積(CTAB)が $70\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ である。

[0044] 尚、セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積(CTAB)は、ASTM D3765-92に記載の方法により測定され、カーボンブラック単位重量当たりの比表面積 m^2/g で表示される。

[0045] 又、本実施形態に係るカーボンブラックの比着色力(TINT)は、 $\text{TINT} > 0.363 \times \text{CTAB} + 71.792$ である。あるいは、 $\text{TINT} < 0.363 \times \text{CTAB} + 71.792$ 、かつ、 $\text{TINT} > 50$ である。

[0046] 尚、比着色力(TINT)は、ASTM D3265-88に記載の方法により測定され、所定量のカーボンブラックと亜鉛華・パラフィンオイルを混合したときの標準物質対比の黒色度(index)で表示される。

[0047] 又、本実施形態に係るカーボンブラックの水素放出率は、 $\text{水素放出率} > 0.260 - 6.25 \times 10^{-4} \times \text{CTAB}(\text{重量}\%)$ である。

[0048] 尚、水素放出率は、(1)カーボンブラック試料を 105°C の恒温乾燥機中で1時間乾燥し、デシケータ中で室温まで冷却し、(2)スズ製のチューブ状サンプル容器に約10mgを精秤し、圧着・密栓し、(3)水素分析装置(堀場製作所EMGA621W)でアルゴン気流下、 2000°C で15分間加熱したときの水素ガス発生量を測定し、その質量分率で表示される。

[0049] 又、本実施形態に係るカーボンブラックのトルエン着色透過度は、90%以上である。

[0050] 尚、トルエン着色透過度は、JIS K6218:1997の第8項B法に記載の方法により測定され、純粋なトルエンとの百分率で表示される。

[0051] 又、本実施形態に係るカーボンブラックのモノクロロベンゼン抽出量が0.15%以下である。

[0052] 尚、モノクロロベンゼン抽出量は、JIS K6218:1997の第9項 溶媒抽出量に準拠し、溶媒としてモノクロロベンゼン、抽出時間として30時間行い、抽出量を測定した

ものである。

[0053] (タイヤトレッド用ゴム組成物)

本実施形態に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、ゴム成分と、ゴム成分100質量部当たり、上述したカーボンブラックを10〜250重量部と、軟化剤とを含有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有してなる。

[0054] ゴム成分としては、スチレン−ブタジエン共重合体(SBR)、天然ゴム(NR)、ブタジエンゴム(BR)などが挙げられる。

[0055] カーボンブラックは、ゴム組成物における補強性充填材として使用され、上述した特性を有するカーボンブラックが用いられる。又、本実施形態に係るカーボンブラックとしては、例えば、FEF、SRF、HAF、ISAF、ISAF−LS、SAF−LS等が挙げられる。

[0056] 軟化剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、アロマティックオイル、低温軟化剤、熱可塑性樹脂などが用いられる。軟化剤は、1種単独の物質で構成されていてもよいし、2種以上が併用されて構成されていてもよい。後者の場合には、ゴム組成物の硬さの温度依存性を広範囲化することができる点で好ましい。

[0057] ゴム組成物に含まれるその他の成分としては、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択し、使用することができ、例えば、無機充填材、軟化剤、硫黄等の加硫剤、ジベンゾチアジルジスルフィド、N−シクロヘキシル−2−ベンゾチアジール−スルフェンアミド、N−オキシジエチレン−ベンゾチアジール−スルフェンアミド等の加硫促進剤、加硫助剤、N−(1,3−ジメチルブチル)−N′−フェニル−p−フェニレンジアミン等の老化防止剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、オゾン劣化防止剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、酸化防止剤、軟化剤、カップリング剤、発泡剤、発泡助剤等の添加剤などの他、通常ゴム業界で用いる各種配合剤などが挙げられる。これらは、市販品を好適に使用することができる。

[0058] (ゴム組成物の製造)

本実施形態に係るゴム組成物は、ゴム成分と、カーボンブラックと、軟化剤と、必要に応じて適宜選択したその他の成分とを、混練り、熱入れ、押出、加硫等することによ

り製造することができる。

[0059] 混練りの条件としては、特に制限はなく、混練り装置への投入体積、ローターの回転速度、ラム圧等、混練り温度、混練り時間、混練り装置の種類等の諸条件について目的に応じて適宜選択することができる。混練り装置としては、例えば、通常ゴム組成物の混練りに用いるバンバリーミキサー、インターミックス、ニーダー、等が挙げられる。

[0060] 熱入れの条件としては、特に制限はなく、熱入れ温度、熱入れ時間、熱入れ装置等の諸条件について目的に応じて適宜選択することができる。熱入れ装置としては、例えば、通常ゴム組成物の熱入れに用いるロール機等が挙げられる。

[0061] 押出の条件としては、特に制限はなく、押出時間、押出速度、押出装置、押出温度等の諸条件について目的に応じて適宜選択することができる。押出装置としては、例えば、通常タイヤ用ゴム組成物の押出に用いる押出機等が挙げられる。押出温度は、適宜決定することができる。

[0062] 押出の際、ゴム組成物の流動性をコントロールする目的で、アロマ系オイル、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、エステル系オイル等の可塑剤、液状ポリイソプレンゴム、液状ポリブタジエンゴム等の液状ポリマーなどの加工性改良剤をゴム組成物に適宜添加することができる。この場合、ゴム組成物の加硫前の粘度を低下させ、その流動性を高めることができ、極めて良好に押出を行うことができる。

[0063] 加硫を行う装置、方式、条件等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。加硫を行う装置としては、例えば、通常タイヤ用ゴム組成物の加硫に用いる金型による成形加硫機などが挙げられる。加硫の条件として、その温度は、通常100～190℃程度である。

[0064] (空気入りタイヤ)

本実施形態に係る空気入りタイヤは、上述のタイヤトレッド用ゴム組成物をトレッド部に用いることにより、耐摩耗性及び低発熱性を向上させることができる。尚、本実施形態に係る空気入りタイヤは、従来より公知の構造で、特に限定はなく、通常の方法で製造できる。又、本実施形態に係る空気入りタイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を調整した空気その他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用

いることができる。

[0065] 空気入りタイヤの一例としては、1対のビード部、当該ビード部にトロイド状をなして連なるカーカス、当該カーカスのクラウン部をたが締めするベルト及びトレッドを有してなる空気入りタイヤなどが好適に挙げられる。本実施形態に係る空気入りタイヤは、ラジアル構造を有していてもよいし、バイアス構造を有していてもよい。

[0066] トレッドの構造としては、特に制限はなく、1層構造であってもよいし、多層構造であってもよく、直接路面に接地する上層のキャップ部と、このキャップ部の空気入りタイヤの内側に隣接して配置される下層のベース部とから構成される、いわゆるキャップ・ベース構造を有していてもよい。本実施形態においては、少なくともキャップ部が本実施形態に係るゴム組成物で形成されているのが好ましい。本実施形態に係る空気入りタイヤは、その製造方法につき特に制限はないが、例えば、以下のようにして製造することができる。即ち、まず、本実施形態に係るゴム組成物を調製し、このゴム組成物を、生空気入りタイヤケースのクラウン部に予め貼り付けられた未加硫のベース部の上に貼り付ける。そして、所定のモールドで所定温度、所定圧力の下で加硫成形することにより製造することができる。

[0067] [実施例]

以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0068] <カーボンブラックの製造>

図1及び図2において説明したカーボンブラック製造炉を用いて、実施例1〜10、比較例1〜7のカーボンブラックを製造した。カーボンブラック製造炉において、燃料には比重0.8622(15℃/4℃)のA重油を用い、原料油としては表1に示した性状の重質油を使用した。

[0069] 表1

比重 (J I S K 2 2 4 9) (1 5 / 4℃)		1.1319
動粘度 (J I S K 2 2 8 3) (mm ² /s a t 5 0℃)		26.7
水分 (J I S K 2 2 7 5) (%)		0.5
残留炭素 (J I S K 2 2 1 0) (%)		11.6
硫黄分 (J I S K 2 2 1 3) (%)		0.4
炭素含有量 (%)		90.1
水素含有量 (%)		5.4
B M C I * ¹		160
蒸留特性 (℃)	I . B . P . * ²	188
	1 0 % 留 分 点	234
	3 0 % 留 分 点	291
	5 0 % 留 分 点	360

*¹ B M C I : Bureau of Mines Correlation Index (米国鉱山局指数)

*² I . B . P . : Initial Boiling Point (初留点)

[0070] 又、カーボンブラック製造炉の操作条件は、表2及び表3に示すとおりである。

[0071] 表2

原料油 導入条件	導入量 (kg/hr)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
	予熱温度 (°C)	295	280	290	255	289	322	275	270	345	350
空気 導入条件	導入 総空気量 (kg/hr)	195	180	195	193	187	185	190	195	178	175
	予熱温度 (°C)	1390	1382	1389	1380	1400	1400	1410	1415	1250	1200
	予熱温度 (°C)	605	600	602	602	608	605	608	610	590	585
	燃料 導入量 (kg/hr)	68	68	68	70	71	71	72	72	59	56
	滞留時間 t 1 (sec.)	0.0045	0.0022	0.0045	0.0046	0.0051	0.0052	0.0042	0.0040	0.0062	0.0066
滞留時間 t 2 (sec.)		0.058	0.059	0.064	0.067	0.063	0.061	0.057	0.058	0.065	0.071
平均反応温度 T 1 (°C)		1535	1529	1535	1527	1479	1449	1592	1602	1351	1312
平均反応温度 T 2 (°C)		1375	1350	1336	1172	1203	1250	1365	1350	1200	1210
反応率 α (sec. · °C)		6.91	3.36	6.91	7.02	7.54	7.53	6.69	6.41	8.38	8.66
反応率 β (sec. · °C)		79.8	79.7	85.8	78.5	75.8	76.3	77.8	78.3	78.0	85.9

[0072] 表3

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
原料油 導入条件	導入量 (kg/hr)	290	290	293	313	301	270	273
	予熱温度 (°C)	190	190	185	197	180	180	193
空気 導入条件	導入 総空気量 (kg/hr)	1495	1495	1390	1503	1508	1118	1412
	予熱温度 (°C)	603	603	603	600	605	608	608
	燃料 導入量 (kg/hr)	73	73	68	77	77	56	72
	滞留時間 t 1 (sec.)	0.0060	0.0060	0.0060	0.0027	0.0011	0.0077	0.0060
	滞留時間 t 2 (sec.)	0.057	0.057	0.057	0.060	0.060	0.081	0.082
	平均反応温度 T 1 (°C)	1572	1572	1572	1567	1570	1495	1595
	平均反応温度 T 2 (°C)	1121	1121	1121	1117	1115	1124	1110
	反応率 α (sec.・°C)	9.43	9.40	5.37	4.23	1.73	11.50	9.57
	反応率 β (sec.・°C)	63.9	63.9	103.8	67.0	66.9	91.0	91.0

[0073] 表2及び表3は、実施例1〜10及び比較例1〜7における、前述したカーボンブラック製造炉の導入総空気量、原料油導入量、及び温度、燃料導入量、又、原料炭化水素導入位置から急冷媒体導入位置までの滞留時間、その空間内の平均反応温度

、更に急冷媒体が導入されてから反応停止域までの滞留時間、その空間内の平均反応温度などの条件を調整して製造した条件を示したものである。

[0074] <ゴム組成物の調整>

表4に示す配合割合で、表2及び表3に示す操作条件によって製造されたカーボンブラックを、パンバリーミキサーを用いて混練りしてゴム組成物を調整した。このゴム配合物を145℃の温度の下、加圧型加硫装置で30分間加硫した。

[0075] 表4

配合 (重量部)	NR *3	50
	BR *4	50
	カーボンブラック	表5及び表6参照
	老化防止剤6PPD *5	1
	ステアリン酸	2
	亜鉛華	3
	加硫促進剤BBS *6	0.8
	加硫促進剤DPG *7	0.2
	硫黄	1
タイヤサイズ		11R22.5

[0076] *3 RSS#3

*4 ジェイ・エス・アール(株)製、シス型BR01

*5 大内新興化学工業(株)製、ノクラック6C、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

*6 大内新興化学工業(株)製、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド

*7 住友化学工業(株)製、ジフェニルグアニジン

[0077] <測定及び試験>

(1)カーボンブラック物理化学特性

DBP吸油量、24M4DBP吸油量、CTAB表面積、TINT、水素放出率、トルエン着色透過度、モノクロロベンゼン抽出量については、実施形態中に記した方法により

、測定を行った。

[0078] (2) 耐摩耗性評価

該当するカーボングラックを配合したゴム組成物をトレッド部にもつトラック用タイヤを作り、車両に装着した。2万キロ走行した時点での溝の減量を測定し、比較例1の結果を100とし、指数表示した。具体的には、ランボーン摩耗試験機を用い、摩耗損失量を測定し、次式より耐摩耗性指数を算出した。

[0079] 耐摩耗指数＝

比較基準となるゴム試験片の摩耗損失量／各ゴム試験片の摩耗損失量×100

この値が大きいほど耐摩耗性に優れることを示す。

[0080] (3) 低発熱性評価

鋼鉄ドラム上で一定荷重下一定時間回転させ、タイヤトレッド部の温度を測定した。比較例1の結果を100とし、指数表示した。この値が大きいほど低発熱性に優れることを示す。

[0081] 表5

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
C B 物理化学特性	D B P 吸油量 (ml/100g)	157	160	162	175	173	170	175	72	120
	24M4DBP 吸油量 (ml/100g)	114	114	117	116	122	120	125	68	95
	CTAB 表面積 (m ² /g)	128	129	140	131	111	104	152	75	65
	T I N T	128	129	129	120	108	105	138	102	98
	0.363*(CTAB) +71.792	118	119	123	119	112	110	127	99	95
	水素放出率 (%)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.21	0.24	0.20	0.26	0.27
	0.260・6.25*10 ⁻⁴ *(CTAB)	0.18	0.18	0.17	0.18	0.19	0.20	0.17	0.22	0.22
	トルエン 着色透過度 (%)	97.3	97.8	98.5	98.0	97.3	93.5	98.7	92.0	91.0
	モノクロロベンゼ ン抽出量 (%)	0.033	0.032	0.024	0.032	0.024	0.043	0.030	0.047	0.051
	C B 重量部/ゴム成分 1 0 0 重量部	50	50	50	50	50	50	50	50	50
未加硫 ゴム特性	ムーニー粘度 (指数)	98	99	99	101	94	93	110	60	55
	耐摩耗性 (指数)	112	113	115	120	108	108	124	75	45
加硫ゴム特性	低発熱性 (指数)	102	102	102	100	108	112	98	116	120

[0082] 表6

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
C B 物理化学特性	D B P 吸油量 (ml/100g)	140	140	165	122	127	157
	24M4DBP 吸油量 (ml/100g)	110	110	112	103	106	116
	CTAB 表面積 (m ² /g)	138	138	129	143	139	111
	T I N T	128	128	119	130	137	115
	0.363*(CTAB) +71.792	122	122	119	124	122	112
	水素放出率 (%)	0.16	0.18	0.15	0.30	0.29	0.17
	0.260-6.25*10 ⁻⁴ *(CTAB)	0.18	0.18	0.18	0.17	0.18	0.19
	トルエン 着色透過度 (%)	99.8	99.8	99.9	80.5	79.5	95.9
	モノクロロベンゼ ン抽出量 (%)	0.0084	0.0084	0.0075	0.2300	0.2400	0.0041
	C B 重量部/ゴム成分 1 0 0 重量部)	50	55	50	50	50	50
未加硫 ゴム特性	ムーニー粘度 (指数)	100	118	103	115	111	94
	耐摩耗性 (指数)	100	105	103	99	96	98
加硫ゴム特性	耐摩耗性 (指数)	100	95	100	95	97	106
	低発熱性 (指数)	100	95	100	95	97	90

[0083] <結果>

表2、表3、表5及び表6に示したカーボングラック製造条件、物理化学特性から本発明ゴム組成物の効果を説明する。

[0084] 実施例1〜10は、比較例1〜7と比較して、高い耐摩耗性と低発熱性を両立していることが分かる。尚、実施例1〜10のカーボンブラックは、

$$3.00 \leq \alpha \leq 8.00 \quad \cdots \text{式(3)}$$

$$-2.5 \times \alpha + 85.0 \leq \beta \leq 86.0 \quad \cdots \text{式(4)}$$

を満たしており、比較例1〜7のカーボンブラックは、上記式(3)あるいは(4)を満たしていない。よって、上記式(3)及び式(4)を満たすことにより、高い耐摩耗性と低発熱性を両立するタイヤトレッド用ゴム組成物が得られることが分かった。

[0085] 又、実施例1〜4及び実施例7、8は、その他の実施例と比較して、特に耐摩耗性に優れている。よって、ジブチルフタレート吸油量(DBP)が95〜220ml/100gであり、圧縮DBP吸油量(24M4DBP)が90〜200ml/gであり、セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積(CTAB)が70〜200m²/gであり、比着色力(TINT)がTINT > 0.363 × CTAB + 71.792である物理化学特性を有する場合、耐摩耗性に特化した配合物性が得られることが分かった。

[0086] 又、実施例5及び6は、その他の実施例と比較して、特に低発熱性に優れている。よって、ジブチルフタレート吸油量(DBP)が95〜220ml/100gであり、圧縮DBP吸油量(24M4DBP)が90〜200ml/gであり、セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積(CTAB)が70〜200m²/gであり、比着色力(TINT)がTINT < 0.363 × CTAB + 71.792、かつ、TINT > 50である物理化学特性を有する場合、低発熱性に特化した配合物性が得られることが分かった。

[0087] このように、物理化学特性を適切に制御することで、高耐摩耗特化型ゴム組成物と低発熱性特化型ゴム組成物を作成することができる。

[0088] 更に、実施例9及び10は、高耐摩耗性と低発熱性を両立することができなかった。よって、カーボンブラック製造条件が式(1)〜(4)を満たすことに加え、カーボンブラックの物理化学特性(DBP、24M4DBP)が一定の範囲にあることが、高耐摩耗性及び低発熱性の両立に必要であることが分かった。

[0089] 一方、本発明で規定する製造条件と物理化学特性を満たさなかった比較例のカーボンブラック配合物は高い耐摩耗性と低発熱性の両立ができないことが分かった。

請求の範囲

- [1] 燃焼帯域と反応帯域と反応停止帯域とを同軸上に接続した製造炉を用い、前記燃焼帯域内で、燃料用炭化水素の燃焼により高温燃焼ガスを生成する工程と、前記反応帯域内で、前記高温燃焼ガス流中に原料炭化水素を噴霧導入し、不完全燃焼又は熱分解反応により、前記原料炭化水素をカーボンブラックに転化する工程と、前記反応停止帯域内で、前記高温燃焼ガス流を急冷媒体により急冷して反応を終結する工程とを含むカーボンブラック製造工程において、

前記原料炭化水素が前記高温燃焼ガス流中に導入されてから前記急冷媒体が導入されるまでの滞留時間を $t1$ (sec)、この空間における平均反応温度を $T1$ (°C)、前記急冷媒体が導入されてから反応ガス流が前記反応停止帯域に入るまでの滞留時間を $t2$ (sec)、この空間における平均反応温度を $T2$ (°C)とし、 $\alpha = t1 \times T1$ 、 $\beta = t2 \times T2$ とすると、

$$2.00 \leq \alpha \leq 9.00 \quad \cdots \text{式(1)}$$

$$-2.5 \times \alpha + 85.0 \leq \beta \leq 90.0 \quad \cdots \text{式(2)}$$

を満たすカーボンブラック製造工程によって製造されたカーボンブラックを、ゴム成分100重量部当たり、10～250重量部配合することを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物。

- [2] 前記 α 及び前記 β は、

$$3.00 \leq \alpha \leq 8.00 \quad \cdots \text{式(3)}$$

$$-2.5 \times \alpha + 85.0 \leq \beta \leq 86.0 \quad \cdots \text{式(4)}$$

を満たすカーボンブラック製造工程によって製造されたカーボンブラックを配合することを特徴とする請求項1に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

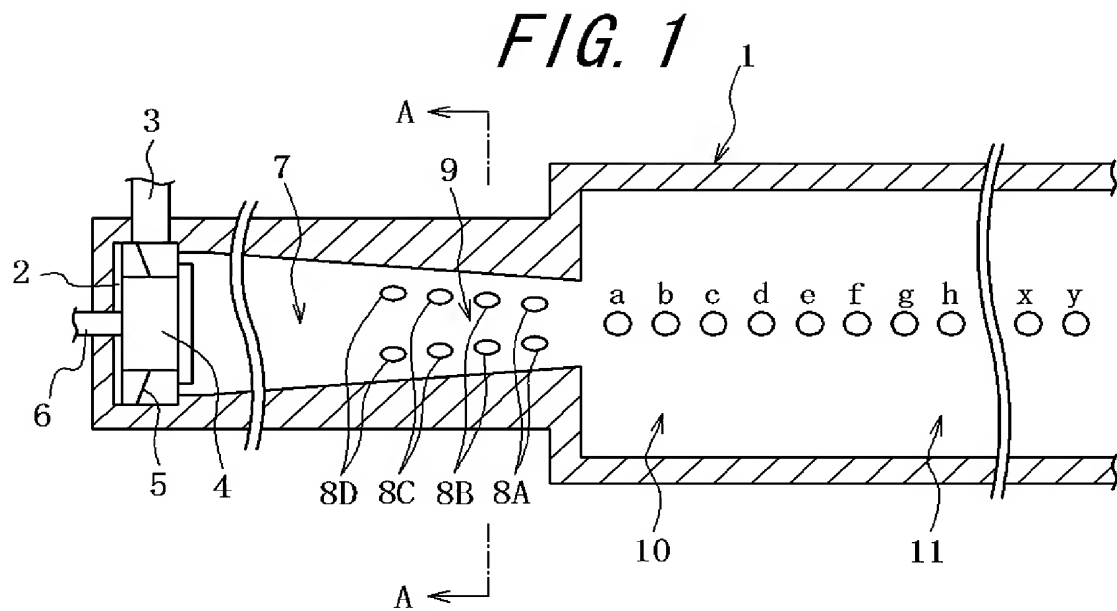
- [3] 前記反応帯域あるいは前記反応停止帯域において、ガス体を導入する工程を更に含む前記カーボンブラック製造工程において製造されたカーボンブラックを配合することを特徴とする請求項1又は2に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

- [4] ジブチルフタレート吸油量(DBP)が40～250ml/100gであり、圧縮DBP吸油量(24M4DBP)が35～220ml/gであり、セチルトリメチルアンモニウムブロミド吸着比表面積(CTAB)が70～200m²/gであるカーボンブラックを配合することを特徴と

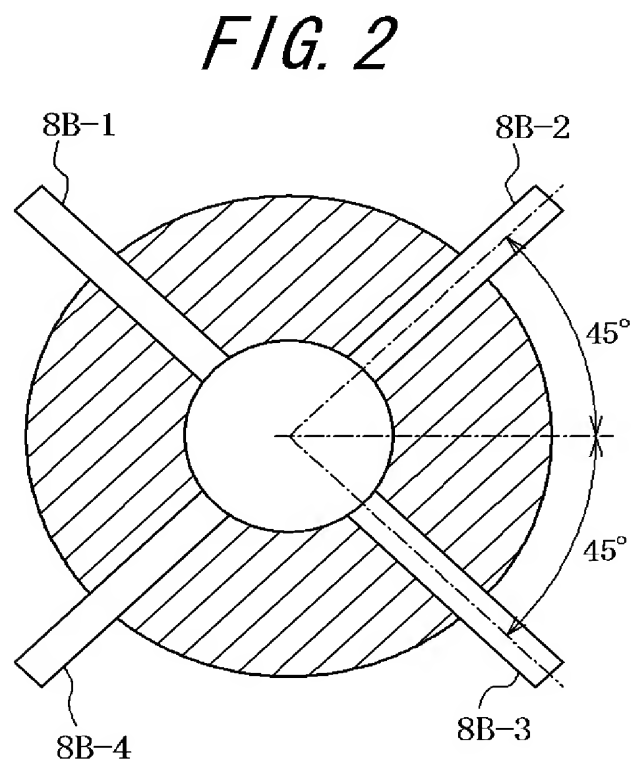
する請求項1〜3のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

- [5] 前記ジブチルフタレート吸油量(DBP)が95〜220ml/100gであり、前記圧縮DBP吸油量(24M4DBP)が90〜200ml/gであるカーボンプラックを配合することを特徴とする請求項4に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。
- [6] 比着色力(TINT) $> 0.363 \times \text{CTAB} + 71.792$ であるカーボンプラックを配合することを特徴とする請求項4又は5に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。
- [7] 比着色力(TINT) $< 0.363 \times \text{CTAB} + 71.792$ 、かつ、比着色力(TINT) > 50 であるカーボンプラックを配合することを特徴とする請求項4又は5に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。
- [8] 水素放出率 $> 0.260 - 6.25 \times 10^{-4} \times \text{CTAB}$ (重量%) であるカーボンプラックを配合することを特徴とする請求項1〜7のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。
- [9] トルエン着色透過度が90%以上であるカーボンプラックを配合することを特徴とする請求項1〜8のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。
- [10] モノクロロベンゼン抽出量が0.15%以下であるカーボンプラックを配合することを特徴とする請求項1〜8のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。
- [11] 請求項1〜10のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物をトレッド部に用いた空気入りタイヤ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L21/00, B60C1/00, C08K3/04, C09C1/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L21/00-21/02, C08L7/00-7/02, C08L9/00-9/10, C08L11/00-11/02,
C08L13/00-13/02, C08L15/00-15/02, C08L19/00-19/02, B60C1/00,
C08K3/00-13/08, C09C1/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-96332 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 03 April, 2003 (03.04.03) Claims 1, 2; Par. No. [0030] (Family: none)	1-11
A	JP 10-287769 A (Bridgestone Corp.), 27 October, 1998 (27.10.98), Claims 1, 2; table 1 & US 5985977 A & EP 0872514 A1	1-11
A	JP 8-269360 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 October, 1996 (15.10.96), Claims 1 to 4; table 1 (Family: none)	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April, 2005 (11.04.05)

Date of mailing of the international search report

26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002256

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-60984 A (Shin Nikka Carbon Kabushiki Kaisha), 05 March, 1999 (05.03.99), Claims 1, 2; table 2 (Family: none)	1-11
A	JP 9-40883 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 10 February, 1997 (10.02.97), Claims 1, 2; table 1 (Family: none)	1-11
A	JP 11-269403 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 05 October, 1999 (05.10.99), Claims 1, 2; table 1 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L21/00, B60C1/00, C08K3/04, C09C1/48

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L21/00-21/02, C08L7/00-7/02, C08L9/00-9/10, C08L11/00-11/02, C08L13/00-13/02, C08L15/00-15/02
C08L19/00-19/02, B60C1/00, C08K3/00-13/08, C09C1/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-96332 A (東海カーボン株式会社) 2003.04.03, 請求項1, 2, 【0030】段落 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 10-287769 A (株式会社ブリヂストン) 1998.10.27, 請求項1, 2, 第1表 & US 5985977 A & EP 0872514 A1	1-11
A	JP 8-269360 A (三菱化学株式会社) 1996.10.15, 請求項1-4, 表1 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.04.2005

国際調査報告の発送日

26.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J

3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)